

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-018973

(43)Date of publication of application : 23.01.1989

(51)Int.Cl.

C04B 35/48
A61L 27/00
C04B 35/00

(21)Application number : 62-173524

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.07.1987

(72)Inventor : TAMATOSHI NOBUYUKI
MORI MOTOYA

(54) BIOCERAMIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bioceramic material having excellent biocompatibility and physical properties such as mechanical strength, by baking a mixture of zirconia, a calcium phosphate compound and a metal fluoride.

CONSTITUTION: A bioceramic material produced by baking a mixture of zirconia, a calcium phosphate compound and a metal fluoride. Although a commercially available zirconia can be used as a raw material, a zirconia partially stabilized e.g. with yttria, magnesia or calcia is preferable to stabilized zirconia in view of strength and toughness. The particle diameter of the zirconia is smaller the better from the viewpoint of sintering property, strength, etc., and especially preferably about $\leq 1\mu\text{m}$. The purity of the calcium phosphate is preferably as high as possible for bioceramic material and the particle diameter is preferably about $\leq 1\mu\text{m}$ in view of sintering property and the strength of the sintered product, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-18973

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)1月23日

C 04 B 35/48

Z-7412-4G

A 61 L 27/00

6779-4C

C 04 B 35/00

S-7412-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 バイオセラミックス材料

⑭ 特 願 昭62-173524

⑮ 出 願 昭62(1987)7月10日

⑯ 発 明 者 玉 利 信 幸 大阪府豊中市春日町5丁目11番12-102号

⑰ 発 明 者 毛 利 元 哉 大阪府吹田市千里山星が丘3番101号

⑱ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑲ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市東区道修町2丁目27番地

⑳ 復代理人 弁理士 岩 田 弘

明 細 書

1. 発明の名称

バイオセラミックス材料

2. 特許請求の範囲

ジルコニア、リン酸カルシウム系化合物および金属フッ化物を混合し、焼成してなるバイオセラミックス材料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は人工骨、人工歯根などに使用可能なバイオセラミックス材料に関する。

従来の技術

現在、バイオセラミックス材料として市販されているものはアルミナや水酸アパタイトである。アルミナは機械的強度はすぐれているが、生体とは不活性であり、生体組織との親和性に難点がある。

他方、水酸アパタイト等のリン酸カルシウム系化合物は天然骨の無機成分と同じ成分で構成されているため生体活性であり、骨性癒着性にすぐれ、

生体との親和性は著しくすぐれている。しかし、機械的強度はアルミナよりかなり劣り、特に曲げ強度や靱性が弱く、バイオセラミックス材料として使用した場合、不十分である。このような状況から、近年は、機械的強度にはすぐれているが、生体とは不活性なジルコニアと強度的には劣るが、生体との親和性にすぐれるリン酸カルシウム系化合物との複合材料の検討が進められている(特願昭60-284141号)。

この複合材料は強度と生体親和性とを兼ね備えているが、生体不活性のジルコニアを混入することにより、リン酸系カルシウム化合物単独の場合より生体親和性は劣る。このためジルコニアの混合割合を下げ、かつ強度の大きい複合材料の開発が強く望まれている。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、生体親和性にすぐれ、しかも機械的強度等の物理的性質の点でもすぐれたバイオセラミックス材料を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、ジルコニアとリン酸カルシウム系化合物とを用いた複合材料について、生体親和性の大きなリン酸カルシウム系化合物の混合割合を高める一方、機械的強度が低下しないバイオセラミックス材料について鋭意研究した結果、前記複合材料に少量の金属フッ化物を加えることによりリン酸カルシウム系化合物の混合割合を高めることができ、しかも機械的強度の大きなものが得られることを知見し、この知見にもとづき、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ジルコニア、リン酸カルシウム系化合物および金属フッ化物を混合し、焼成してなるバイオセラミックス材料に関する。

本発明において用いられるジルコニアは市販のものでよいが、強度や靱性の点からは、安定化ジルコニアよりもたとえばイットリア、マグネシア、カルシアなどにより部分安定化したジルコニアが好ましい。ジルコニアの粒径は、焼結性、強度等の点からなるべく小さい方が好ましく、特に約 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

る。

上記のなかで特にフッ化カルシウム、フッ化マグネシウムが好ましい。これらの金属フッ化物の粒径は、リン酸カルシウム系化合物やジルコニアとの混合が均一におこなわれるよう、なるべく小さい方が望ましく、約 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

ジルコニアとリン酸カルシウム系化合物の混合割合はジルコニア約15～75容量%、特に約30～50容量%が好ましく、ジルコニアの含有率が15容量%に満たないと焼結体の強度、靱性は、リン酸カルシウム系化合物単独の場合とほとんど変わらないことがある。

一方、ジルコニアの含有率が75容量%を超えると強度、靱性は改善されるが、リン酸カルシウム系化合物の含有量が少ないので生体組織との癒着性が不十分となることがある。

金属フッ化物の割合は、リン酸カルシウム系化合物とジルコニアの混合物重量に対してフッ素として約0.1～1.5%、特に約0.25～1.0%が好ましい。

本発明に用いられるリン酸カルシウム系化合物としては、たとえば水酸アパタイト、リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム、リン酸八カルシウムなどをあげることができ、1種または複数種を組み合わせて使用することができる。

複数種を混合する場合の混合比率は、特に限定されるものではなく、適宜決定することができる。上記リン酸カルシウム系化合物としては市販品を使用することができ、特に製造法、粒径、純度等に限定はされないが、バイオセラミックス材料としてはなるべく高純度のものが好ましく、又、焼結性および焼結体強度等の点から考えると好ましい粒径は約 $1\mu\text{m}$ 以下である。

本発明に用いられる金属フッ化物としては、たとえばフッ化ナトリウム、フッ化カリウムなどの一価金属のフッ化物や、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの二価金属のフッ化物、フッ化アルミニウムなどの三価金属のフッ化物、フッ化チタンなどの四価金属のフッ化物およびその他フッ化チタンカリウムなどの金属フッ化物があげられ

本発明においては、まずジルコニア、リン酸カルシウム系化合物および金属フッ化物を混合する。混合する方法としては、通常、粉末状物、粒状物等の混合に用いられる方法であればいずれでもよいが、たとえばミキサーによる乾式混合や、ボットミルを用いた湿式混合などがあげられる。

前記三成分を混合したものを必要により乾燥、成形した後、焼成する。

成形する方法としては、たとえば泥漿鑄造成形法、押出し成形法、射出成形法、冷間アイソスタティックプレス成形法、ホットプレス成形法、熱間アイソスタティックプレス成形法などがあげられる。

焼成する方法としては、たとえば常圧焼成法、加圧焼成法、特殊雰囲気焼成法などがあげられる。焼成温度は前記三成分の混合割合やそれらの種類あるいは成形条件などにより異なるが、約 $1100\sim1500^{\circ}\text{C}$ が好ましい。焼成温度が 1100°C 未満では十分な緻密化が図れず、機械的強度もバイオセラミックス材料として満足する値が得られないことがある。

また、焼成温度が1500℃をこえると構成粒子が異常粒成長を起し、粗粒化し、焼成物の強度が低下し、生体組織との癒着も不十分なことがある。焼成時間はたとえばホットプレス成形法の場合は約10～30分であり、常圧焼成法の場合は約30～120分が好ましい。

焼成時間が短いと十分な緻密化が達成できず、一方、焼成時間が長すぎると構成粒子が粗粒化することがある。

発明の効果

本発明によれば、ジルコニアとリン酸カルシウム系化合物との複合系のバイオセラミックスに少量の金属フッ化物を混合し、焼成するという簡単な方法により、機械的強度を高めたバイオセラミックス材料が得られる。金属フッ化物を加えることによりジルコニアの混合割合を低下させることができ、バイオセラミックス材料として最も重要な生体組織との癒着性を高め、しかも、加工が容易になる。

以下に実施例および比較例をあげ、本発明を更

に具体的に説明する。

実施例1～4

部分安定化ジルコニア粉末(東洋曹達(株)製、イットリア2mol%含有、粒径0.2～0.3 μ m、比表面積14～23 m^2/g)と水酸アパタイト粉末(セントラル硝子(株)製ANタイプ、粒径0.1 μ m以下、比表面積74 m^2/g)を、体積比で50:50の割合で混合し、これにフッ化カルシウム(和光純薬製、試薬特級)を第1表に示すような割合で添加し、水中で24時間、ボットミルにて湿式混合した後、乾燥した。

この混合粉末を1350℃、圧力200 kg/cm^2 で10分間ホットプレス成形した。この成形体の相対密度をアルキメデス法により測定した後、3 $\text{mm} \times 3\text{mm} \times 30\text{mm}$ の試験片を切り出し、スパン20 mm 、荷重速度0.5 $\text{mm}/\text{分}$ の条件下で三点曲げ試験をおこなった。また、試験片の一面をダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした後、IM(Indentation micro-fracture)法によって荷重5 kg の条件下で破壊靱性値の測定をおこなった。こ

れらの結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1～4に使用したと同様の部分安定化ジルコニアおよび水酸アパタイトを用い、フッ化カルシウム無添加にて以下、実施例と同様の条件にて成形体を作成した。

この成形体につき、同じく実施例と同様の方法で曲げ強度、破壊靱性値、相対密度を測定した。測定結果を実施例と比較し、第1表に示す。

第1表

	混合割合		バイオセラミックス材料の物性値		
	ジルコニア 水酸アパ イト容積比	フッ化カル シウム(フッ 素として) 添加量(%)	相対密度 (%)	曲げ強度 (MPa)	破壊靱性 ($\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$)
実施例1	50/50	0.24	97.0	380	2.7
2	50/50	0.42	98.3	470	2.8
3	50/50	0.73	98.5	455	2.8
4	50/50	1.22	97.8	320	2.5
比較例1	50/50	0	94.5	270	2.4

実施例5

実施例1～4と同様の原料を用い、フッ化カルシウム0.5重量%(フッ素として0.24%)添加し、1400℃で焼成した成形体を作り、同じく各種物性を測定した結果を第2表に示した。

第2表

	焼成温度	相対密度 (%)	曲げ強度 (MPa)	破壊靱性 ($\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$)
実施例5	1400℃	98.1	460	3.2

実施例6～7

実施例1と同様の原料を用い、部分安定化ジルコニア粉末と水酸アパタイト粉末の混合比率を体積比で40/60、30/70とし、以下実施例1と同様の方法で1350℃で成形体を得た。これを同じく実施例1と同様の方法で各種物性を測定した結果を第3表に示した。

第3表

	混合割合	バイオセラミックス 材料の物性値		
	ジルコニア 水酸アパ イト容積比	相対密度 (%)	曲げ強度 (MPa)	破壊靱性 (MPa $\cdot\sqrt{m}$)
実施例6	40/60	98.8	410	2.7
実施例7	30/70	99.2	328	2.2
比較例1	50/50	94.5	270	2.4

第3表の結果より、比較例1に比べてジルコニアの混合比率が低下しても機械的強度は低下することなく、生体親和性に寄与する水酸アパタイト量を増加することができた。

特許出願人 飯 塚 幸 三 (ほか1名)

復代理人 岩 田

弘

